

Japanese Patent Publication No. 22671/1968

(JP-43-22671B)

What is claimed is:

1. A thermally stable oxymethylene polymer composition in which an oxymethylene polymer coexists with an ammonium phosphate selected from the group consisting of monoammonium phosphate, biammonium phosphate, and a mixture thereof, the amount of the ammonium phosphate being sufficient to impart flame retardant properties to the resulting composition.

オキシメチレン重合体組成物およびその製造方法

特 願 昭 40-17477
 出 願 日 昭 40. 3. 27
 優先権主張 1964. 3. 27(アメリカ国)
 355426
 発 明 者 ジェームス・フランシス・メギー
 アメリカ合衆国ニュージャージー
 州ユニオンスコッチ・ブレンズ・
 オールド・ファーム・ロード25
 51
 出 願 人 セラニーズ・コーポレーション・
 オブ・アメリカ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ
 ユーヨーク市36区フィフス・ア
 ベニュー522
 代 表 者 ロナルド・オー・ギルバート
 代 理 人 弁理士 中松潤之助 外3名

発明の詳細な説明

本発明はオキシメチレン重合体組成物および特に燃焼防止性質(flame retardant properties)を有するオキシメチレン重合体組成物に関するものである。オキシメチレン重合体の如き多くの重合体は或る条件下で火にさらす時に燃焼することが判明している。或る用途においては、燃焼しない、もしくはそうでなくとも、少なくとも自己消火性の物質を得ることは極めて望ましいことである。

本表題の発明において、或る種の物質の添加により、オキシメチレン重合体は、下記に明確にする如く、改良された耐燃性特性を与えられることが発見された。

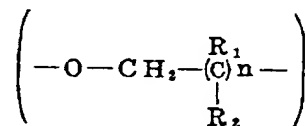
相互に直接に結合した繰り返しの $-OCH_2-$ 単位を有するオキシメチレン重合体は数年来知られている。該重合体はホルムアルデヒドの重合もしくは、ホルムアルデヒドの環状3量体であるトリオキサンの重合により製造することができる。高分子量のオキシメチレン重合体は熱安定性で変化を示し、且つ本発明の好適な具体化によつて、処理される重合体はその主重合体の連鎖中に炭素

一対一炭素の単結合を含有するオキシメチレン重合体である。

本発明の特に好適な具体化においては、処理される重合体化合物は、主重合体連鎖中に $-OR-$ 基が点在する繰返しのオキシメチレン単位を含有する連鎖を少なくとも1個を有するオキシメチレン共重合体である。上式中のRは相互に直接に結合し、且つ2個の原子価の間の重合体の連鎖中に位置した少なくとも2個の炭素原子を含有する二価の基であり、該R基中のいずれの置換分も不活性であり即ち妨害する官能基が存在せず、且つ、好ましくない反応を誘導しないものである。

好適な重合体は繰返しのオキシメチレン基を60~99.6モル%含有するものであり、特に、繰返しのオキシメチレン基を85~99.6モル%含有するものである。好適な具体化においてはRは、例えば、少なくとも2個の炭素原子を有するアルキレン基もしくは置換アルキレン基である。

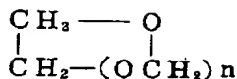
本発明のこの方向に従つて利用できる共重合体の中には次の式を持つ繰返しの単位から成る構造を有するものがある。



式中nは0~5の整数であり、且つ60~99.6%の繰返しの単位ではnは0である。R₁およびR₂は不活性の置換分であり、即ち妨害する官能基が存在せず、且つ望ましくない反応を誘導せぬ置換分である。

好適な種類の共重合体はオキシメチレンおよびオキシエチレンの繰返し単位から成る構造を有するものであつて、該繰返し単位の60~99.6%はオキシメチレン単位である。

特に好適なオキシメチレン重合体は近接した炭素原子を有する環状エーテルから誘導される近接した炭素原子を有するオキシアルキレン単位がその中に組み合わされているものである。これらの共重合体はトリオキサンもしくはホルムアルデヒドを次の構造式を持つ環状エーテルと共重合することにより製造することができる。



式中 n は 0~2 の整数である。

好適な重合体の例にはチーブス ティー ワーリング (Cheves T. Walling), フランク ブラウン (Frank Brown) および ケンネス ダブリュー バルツ (Kenneth W. Bartz) による米国特許第 3, 027, 352 号中で発表された共重合体の如きトリオキサンと少くとも 2 個の近接した炭素原子を含有する環状エーテルとの共重合体が含まれる。

使用できる特殊な環状エーテルの中には、エチレン オキサイド, 1,3-ジオキサラン, 1,3,5-トリオキセパン, 1,4-ジオキサン, トリメチレン オキサイド, ペンタメチレン オキサイド, 1,2-プロピレン オキサイド, 1,2-ブチレン オキサイド, ネオペンチル ホルマール, ペンタエリトリトール ジホルマール, パラアルデヒド, テトラヒドロフランおよびブタジエンモノオキサイドがある。

他のオキシメチレン重合体およびそれらの製造方法は、シツチヒ (Sittig) により「ハイドロカーボン プロセッシング エンド ペトロリウム リファイナー」第 41 巻, 第 11 号, 131~170 頁 (1962 年 11 月) に、および ケルン (Kern) 等により「アンゲワンデ・ヘミー」第 73 巻, 第 6 号 177~186 頁 (1961 年 3 月 21 日) に、トリオキサンを、ジオキサンの如き環状エーテル, β -プロピオラク톤の如きラク톤, 環状無水アジピン酸の如き無水物およびスチレン, ビニルメチルケトン, アクロレインその他の如きエチレン形状不飽和化合物と共重合することにより重合体連鎖中に繰返しの炭素-炭素の単結合を有する重合体を含めて発表されている。

本願の明細書および特許請求範囲中に使用されている如く、「オキシメチレン」の術語は置換オキシメチレンを含んでおり、その場合の置換分は本反応に関しては不活性であり、即ちその置換分は妨害する官能基が存在せず、且つ望ましくない反応を導入しないものである。

本発明においての使用に適当なオキシメチレン重合体にはまた、トリオキサンもしくはホルムアルデヒドから造られる重合体の如きオキシメチレン均質重合体 (homopolymer) が含まれる。

或る場合には、重合体分子をその熱安定性を増

大するためにエステル化もしくはエーテル化の如き方法で「末端をふさぐ」 (end-cap) ことが望ましい。

本願の明細書および特許請求の範囲中に使用されている如く、「共重合体」の術語は、ターポリマー (terpolymers) および更に高度重合体を含めて、2 個またはそれより多くの単量体群 (monomeric groups) を有する重合体を意味するものである。

適当なオキシメチレンターポリマー (terpolymers) にはダブリュー・イー・ハインツ (W. E. Heinz) および エフ・ビー・マックアンドリュウ (F. B. McAndrew) による 1962 年 10 月 10 日に出願された米国特許出願第 229, 715 号の中で発表されている重合体が含まれる。

本発明中で処理される好適なオキシメチレン重合体は少くとも 150°C の融点を持つ熱可塑性物質であり、且つ通常 200°C の温度において粉碎可能 (millable) のものである。該重合体は少くとも 10,000 の平均分子量を持っている。

これらの重合体は高度の熱安定性を持つている。例えばもし下記の如く化学的に安定化された重合体の試料を 230°C の温度の空気の循環する炉の中にある開放容器中に置き、その重量損失を炉からサンプルを取り出さずに測定すると、最初の 45 分間に 1.0 重量%/分より少い、好適の場合には、同じ時間に 0.1 重量%/分より少い平均熱解体率 (thermal degradation rate) を示す。

本発明で処理される好適なオキシメチレン重合体は少くとも 1 の本質粘度を持つている (α -ピネン 2 重量%を含有する P-クロルフェノール中の 0.1 重量%溶液の中で 60°C において測定)。

本発明の好適な具体化においては、一般に共重合体の熱解体率を一層低下させるために、共重合体中に 1 種もしくは数種の熱安定剤を混合することが望ましい。混合される安定剤の割合は使用される特定の安定剤により決定される。約 0.05 重量%と 1.0 重量% (重合体の重量を基礎として) の間の割合が大部分の安定剤にとつて適当であることが判明している。

適当な安定剤系の 1 種は (1) フェノール系酸化防止剤および最適には置換ビスフェノールの如き酸化防止剤成分と、および (2) 一般に三価の窒素原子を含有する化合物もしくは重合体である連鎖分裂を防止する成分との組み合わせである。

適当な種類のアルキレンビスフェノールにはア

ルキレン基に1~4個の炭素原子を有し且つ各ベンゼン環に0~2個のアルキル置換分を有し、その各アルキル置換分は1~4個の炭素原子を有する化合物が含まれる。

好適なアルキレン ビスフェノールは2, 2'-メチレン ビス- (4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール) および4, 4'-ブチリデン ビス- (6-ターシャリーブチル-3-メチルフェノール) である。

アルキレン ビスフェノール以外の適当なフェノール系安定剤には2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチル フェノール, オクチルフェノールおよびp-フェニル フェノールが含まれる。

適当な分裂防止剤 (scission inhibitors) にはカルボキシリック ポリアמיד, ポリウレタン, 置換ポリアクリルアミド, ポリビニル ピロリドン, ヒドラジド, 1~6個のアミド基を有する化合物, タンパク質, 第三アミンおよび末端アミド基を有する化合物, アミジン基を有する化合物, 環式脂肪族アミン化合物および脂肪族 アシル尿素が含まれる。

適当な分裂防止剤は、下記の米国特許出願の中に発表されており、その発表者をここに参考のために集める。トーマス・ジュー・ドルス (Thomas J. Dolce) により1959年7月19日付出版願, 第826, 115号, トーマス・ジュー・ドルス, フランク・エム・ベラルジネリ (Frank M. Beradinelli) およびドナルド・イー・ハッジン (Donald E. Hudgin) による1959年8月5日付出版願, 第831, 720号, トーマス・ジュー・ドルスによる1959年8月17日付出版願, 第833, 940号, フランク・エム・ベラルジネリによる1963年2月4日付出版願, 第256, 146号トーマス・ジュー・ドルスおよびドナルド・イー・ハッジンによる1959年9月8日付出版願第838, 832号, レイモンド・ジェー・クレイ (Raymond J. Kray) およびトーマス・ジュー・ドルスによる1963年3月4日付出版願, 第262, 348号, フランク・エム・ベラルジネリ, レイモンド・ジェー・クレイおよびドナルド・イー・ハッジンによる1963年2月4日付出版願第256, 146号, トーマス・ジュー・トルスおよびフランク・エム・ベラルジネリによる1960年1月11日付出版願, 第1, 457号, レイモンド・ジェー・クレイおよびトーマス・ジュー・ドナルドによる1960年1月27日付出版願, 第4, 881号トーマス・ジュー・ド

ルスによる1963年6月12日付出版願第201, 772号, およびフランク・エム・ベラルジネリおよびトーマス・ジュー・ドルスによる1962年10月25日付出版願第233, 143号。

安定剤は、重合体と安定剤を普通の溶剤に溶解し、且つその後、その溶液を蒸発乾固することにより、重合体中に混合できる。別法として、安定剤の溶液を細かに粉碎した重合体に適用してスラリー状の如くにし、その後、重合体を濾過し蒸発乾固することにより安定剤を重合体中に混合できる。安定剤は細かに粉碎し乾燥した状態で、各種の適当な混合装置において、細かに粉碎した重合体と混合できる。

化学的安定剤の混合の一適法は乾燥した固体安定剤を可塑性重合体が加熱されたロール上で、もしくは押出機を通して、こねられている間に、可塑性重合体中に混合することである。

トリオキサンもしくはホルムアルデヒドのそれら自体による、または他の物質と共に重合するのに適する適当な触媒はいずれも本発明によつて処理されるオキシメチレン重合体を提供するのに使用することができる。

好適な触媒は三フッ化ホウ素, 三フッ化アンチモン, フッ化ホウ素酸アンチモン, 三フッ化ビスマス, オキシフッ化ビスマス, フッ化第一ニッケル, 三フッ化アルミニウム, 四フッ化チタン, フッ化第一マンガン, フッ化第二マンガン, フッ化第二水銀, フッ化銀, フッ化亜鉛, ニフッ化アンモニウム, 五フッ化リン, フッ化水素の如き無機のフッ素一含有陽イオン触媒, およびフッ化ホウ素の有機化合物との配位複合体, 特に酸素およびイオウが給体原子 (donor atom) である配位複合体の如き, 上記の物質を含有する化合物を含む陽イオン触媒である。

他の適当な触媒には塩化チオニル, フッ化スルホン酸, メタンスルホン酸, 三塩化リン, 四塩化チタン, 塩化第二鉄, 四塩化ジルコニウム, 三塩化アルミニウム, 塩化第二スズ, および塩化第一スズが含まれる。

特に好適な触媒はフッ化ホウ素およびフッ化ホウ素一水和物, フッ化ホウ素二水和物および上述の如きフッ化ホウ素の有機化合物との配位複合体と同様にフッ化ホウ素三水和物の如きフッ化ホウ素一含有物質である。

フッ化ホウ素の配位複合体は、例えば、フェノール, エーテル, エステルもしくは硫化ジアルキルとの複合体であつてもよい。フッ化ホウ素ジブ

テルエセレート、即ちフッ化ホウ素とジブチルエーテルとの配位複合体は好適な配位複合体である。フッ化ホウ素のジエチルエーテルとの複合体もまた極めて有効である。

使用できる他のフッ化ホウ素複合体は酢酸メチルと、酢酸エチルと、酢酸フェニルと、ジメチルエーテルと、メチルフェニルエーテルと、および硫化ジメチルとの複合体である。

適当な触媒はドナルドイーハツジソンおよびフランク エム ベラルジネリによる米国特許第2, 989, 505号, 第2, 989, 506号, 第2, 989, 507号, 第2, 989, 508号, 第2, 989, 509号, ジョージ デュー プルニによる第2, 989, 510号およびアーサー ダブリュー シュナイツァー (Arthur W. Schnizer) による第2, 989, 511号中に発表されている。

本願の明細書および特許請求範囲中に使用されている「可燃性」、「不燃性」および「自己消火性」の術語はペンシルバニア州フィラデルフィア市3丁目レースストリート1916番地のアメリカン ソサエティー ホア テスティング マテリアルズにより出版された「メソッド オブ テスト ホア フラマビリティー オブ リジド プラスチック オーバー 0.050 インチエズ イン シックネス」中にASTM D635-56Tの指定のもとに定義されているものと同様である。

「少くとも自己消火性燃焼防止性質を有する」の術語は上記指定のASTM試験により定義された「自己消火性」もしくは「不燃性」の類目に入る物質であることを意味する。

本願の発明による重合体および特にオキシメチレン重合体はアンモニウムイオンおよびリンと酸素の二者を有するイオンの両方を含有する或る種の物質の均質な混合により、少くとも自己消火耐燃焼性質を付与されることができる。これらの物質はオキシメチレン重合体に混合されて、炎にさらされると、燃焼防止性挙動で作用する。

本発明はこれまでに制限されるべきものでなく且つ本発明は次の説を主張するべきでももしくは攻撃するべきでもないが、下記に述べる如き機構が正しいと言うことが本発明者の信条である。

添加剤は炎にさらされた場合に、分解して気体アンモニアおよびリン酸を生成し、該リン酸は速かに水を失つてポリリン酸 $[(H_2P_3O_6)_n]$ に転化する。そのポリリン酸は強力な脱水剤であつて、

重合体に作用してかさばつた炭素チャー(char)を生成する。このチャーは表面に形成して炎の伝播を防ぐ、そのチャーは表面からはぎ取ることができ且つ実質的に未反応の重合体を下部に認めることができる。

アンモニアが二元的機能を持つと信ぜられる。第一に気体アンモニアが重合体表面をおおつて、それにより酸素を排除し、且つそれにより燃焼反応を抑制する。第二にアンモニアが遊離するホルムアルデヒドと反示してアミンおよび／またはアミン塩を形成し、かくして燃焼帯域からホルムアルデヒドを除去する。

これらの学説が正しくてももしくは正しくなくても、アンモニア イオンおよびリンと酸素の二者を含むイオンの両方が必要であることが発見された。

特に適当な物質には、リン酸一アンモニウム $(NH_4H_2PO_4)$ 、リン酸二アンモニウム $[(NH_4)_2HPO_4]$ およびその混合物が含まれる。その上、リン酸三アンモニウム $[(NH_4)_3PO_4]$ がオキシメチレン重合体にとつて有効な燃焼防止剤であることが判明した。

しかしながら、或る場合には、生成された製品の熱安定性がリン酸一アンモニウムもしくはリン酸二アンモニウムで生成された製品ほど満足なものではない。

耐燃焼性性質を付与する添加剤は、好適には全重合体含有組成分の約5〜約60重量%の間の量で、且つ最も好適には約20〜約40重量%の間の量で添加さるべきである。

或る場合には、もし自己消火性重合体を提供するのに必要な量より少ない量が添加されても、その添加物はなお燃焼の伝播を防止するのを助け、且つ添加剤の全く存在せぬ場合よりも、良好な燃焼防止性を有する物質を提供するのを助けることが判明した。

幾分燃焼防止性を有するが自己消火性のない物質が或る場合には望ましいことがある。

本発明の好適な具体化においては、オキシメチレン重合体および燃焼防止添加物は細かく粉碎された形態で緊密に混合される。このことは、添加物を重合体物質全般に均質に分散させて均一な燃焼防止性質を付与するために、且つ、重合体の物理的性質の低下を過度に起さぬために望ましいことであることが判明した。

また、或る場合には重合体物質を型に入れて成形品を造ることが望ましく、また或る場合には、

もし添加物が緊密に混合されず且つその中に均等に分散されぬと、高温度の形成状態で発生するガスに起因する空隙を含む不均質部分が結果として生ずることもある。

好適には、オキシメチレン重合体粒子の平均直径は約0.05インチより小さい且つ更に好適には、重合体は1メッシュの篩（粒子の平均直径は約0.033インチ）を、最も好適には60メッシュの篩（粒子の平均直径は約0.0098インチ）を通過するように充分細かに粉砕さるべきである。

防火添加物および安定剤その他の如き添加されるべき他の物質はいずれも、約0.015インチより小さい平均粒子形を有するように好適には60メッシュの篩（平均粒子直径は約0.0098インチ）を通過するように、更に最も好適には325メッシュの篩（平均粒子直径は0.0017インチ）を通過するように、充分に細かく粉砕さるべきである。

しかしながら、ある場合には、オキシメチレン重合体は直接にフレーク形態で使うことができる。

フレーク形態物質はバンブリー混合機（Banbury mixer）中で適当量のリン酸アンモニウム物質および分裂防止剤、および、要すれば、他の安定剤と共に、約320°Fの温度で6分間融解混合されるとよい。リン酸アンモニウムは325メッシュの篩を通過するのが最も好ましく、且つ添加される追加の分裂防止剤は60メッシュの篩を通過すべきである。この物質は、従つて例えば、射出成形に適しており、且つ、均質な成形部品が造られる。

また、或る場合には、シアノグアニジンの如き、前に分裂防止剤であるとして述べた物質の比較的大量を添加することが望ましいことがある。

なおまた、炭酸水素ナトリウム、酸化マグネシウム、ホウ砂、その他の如き或る種の無機物質が分裂防止剤として効果を挙げられることが判明した。これらの物質は約10重量%まで、好適には約1重量%～5重量%の間の量で添加されてよい。

下記の特殊な例には、トリオキサソおよびエチレンオキサイドから誘導されるオキシエチレン基の約2重量%との共重合体が多フッ化ホウ素ジブチルエセレート触媒を使用して製造される。

その共重合体は、フランク・エム・ベラルジネリにより1961年4月11日出願の米国特許

出願継続番号第102,097号中に発表された如く、不安定な末端のオキシメチレン基を除去するため処理される。

重合体は0.1%のシアノグアニジンおよび0.2%の2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)で安定化される。

実施例1

オキシメチレン重合体をボールミルで粉砕し、60メッシュの篩で篩い別ける。リン酸アンモニウムをボールミルで粉砕し、325メッシュの篩で篩別する。

シアノグアニジンもまたボールミルで粉砕し、325メッシュの篩で篩別する。

オキシメチレン重合体75重量%、リン酸アンモニウム22.5重量%及びシアノグアニジン2.5%をローラー上で約60分間に乾燥混合し、次に緊密な物理的混合物を生じさせるためにメッシュ篩を通して再度篩別する。

その混合物をカーバープレス（Carver press）中で圧縮成形して長さ5インチ、幅0.5インチ、および厚さ0.06インチの断片を形成する。その成形温度は165°～190°Cの間を変動し、190°Cが好適である。使用する圧力は30秒間3,000 psiである。次にその物質をホットプレスから取り出して、少なくとも20,000 psiの非常な高圧力を持つ第二プレス中で室温まで冷却させる。

これらの試料を前述のASTM D635-56 T中に指定された如く姿にさらす場合に、その中に規定された如き自己消火性として規格づけられる。

実施例2

同様なオキシメチレン重合体を、燃焼防止添加剤もしくは分裂防止剤を使用しないことを除いては、実施例1の方法と同一の方法で処理する。その重合体を実施例1と同じく190°Cの温度で成形する。この物質は自己消火性でなく、上述のASTM試験により「可燃性」として類別される。

実施例3

リン酸アンモニウム22.5%およびシアノグアニジン2.5%の代りにリン酸二アンモニウム25%を使用することを除外しては実施例1の方法を繰り返す。この物質は自己消火性である。

実施例4

リン酸二アンモニウム15%およびリン酸アンモニウム10%を添加剤として使用することを

除外しては実施例1の方法を繰り返す。この物質は自己消火性である。

実施例5

オキシメチレン共重合体77.5重量%,リン酸アンモニウム20重量%,およびシアノグアニジン2.5重量%を使用して実施例1を繰り返す。この物質は自己消火性である。

実施例6

オキシメチレン共重合体75重量%,リン酸アンモニウム20重量%およびシアノグアニジン5重量%を使用して実施例1を繰り返す。この物質は自己消火性であることが判明した。

実施例7

オキシメチレン共重合体75重量%,リン酸アンモニウム22.5重量%およびマグネシウム2.5重量%を使用して実施例1を繰り返す。

この物質の試料をまた、モスロプランジャー型射込成形機(Moslo plunger-Type injection molding machine)中で射込成形する。20,000~30,000 psiの射込圧力を110~115°Cの温度の物質に作用する。毎分175インチの射込速度および毎秒1.75インチの射込割合で3.5インチの射込行程(injection stroke)を使用する。この物質は自己消火性である。

実施例8

オキシメチレン共重合体76.9重量%リン酸アンモニウム11.7重量%および酸二アンモニウム11.4重量%を使用して実施例1の方法を繰り返す。

この物質は自己消火性である。

実施例9

p-クロルフエノール98%およびa-ピネン2%中で60°Cにおいて測定した本質粘度1.2を有するアセチル化オキシメチレン均質重合体を使用して実施例1を繰り返す。この均質重合体にリン酸アンモニウム22.5重量%および酸化マグネシウム2.5重量%を添加する。この物質は自己消火性である。

実施例10

オキシメチレン単位を98.1モル%,エチレンオキサイドを1.2モル%およびペンタエリトリトールジホルマルを0.1モル%含有するオキシメチレンテルポリマー76.9重量%を使用して実施例1の方法を繰り返す。この物質にリン酸アンモニウム11.5重量%およびリン酸二アンモニウム11.4重量%を添加する。この物質は自己消火性である。

リン酸三アンモニウムは自己消火性重合体を与えるがしかしその結果比較的低熱安定性となる。

次の物質を50重量%までの濃度で試験したが、しかし前効であることが判明した: NaHCO_3 , CaCO_3 , H_3BO_3 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{—PO}_4$, KNH_4HPO_4 , ZnNH_4PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaH_2PO_4 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

本出願書の明細書および特許請求の範囲中に使用されている「混合する」もしくは「と混合された」の術語は例えば固体および/もしくは液体成分を機械的に混合すること、1種もしくは数種の成分を他の成分上に沈澱さすこと、1つの成分を他の成分で被膜する(encapsulation)ことを含み、その成分が相互に交り合うことのできるいかなる方法も含まれる。

〔例えば、耐炎性添加物の個々の粒子をポリエチレンの如き不活性の熱可塑性重合体物質で、不活性熱可塑性重合体物質が形成される重合製法中に被膜(encapsulated)することができる、特殊な例として、耐炎性添加物がトルエンの如き液体媒質中に分散され、触媒が添加され、次にエチレンガスをその懸濁液を通して吹き込んで泡立てエチレンガスを耐炎性添加物の粒子の表面に直接に重合させ、その際にその添加物の粒子を被膜(encapsulate)する。この方法は1963年6月19日付ニューヨーク市のデイリーニューズレコードの1頁上に掲載されたハーバートピージェームス(Herbert P. James)による「ニューメソッドシーセズファイバーインポリエチレン」(New method Sheathes Fibers in polyethylene)と題した論文に発表されている。〕

上掲の詳細な記述は単に解説のためになされたものであり、且つ多くの変化がその中で、本発明の精神から離脱することなしに、行われ得ることを了解すべきである。

本発明の実施態様は次の通りである。

- 1 オキシメチレン重合体とその組成物に燃焼防止性質を付与するのに充分な量のリン酸アンモニウム、リン酸二アンモニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択されるリン酸アンモニウムと共存することからなる熱的に安定なオキシメチレン重合体組成物。
- 2 オキシメチレン重合体とその連鎖中に—OR—基が点在する繰り返しのオキシメチレン基を60~99.6モル%含有する共重合体であり、

式中Rは2個の原子価間の連鎖中で相互に直接に結合した少くとも2個炭素原子を含有する2個の基であり、Rのいずれの置換分も不活性であることから成る第1項の如き組成物。

- 3 リン酸アンモニウムが10～60重量%の範囲内の量で存在することから成る第1～2項のいずれかの如き組成物。
- 4 重合体が約0.05インチより小さい平均直径の粒子の形態であることから成る第1～3項のいずれかの如き組成物。
- 5 リン酸アンモニウムが約0.015インチより小さい平均直径の粒子の形態であることから成る第1～4項のいずれかの如き組成物。
- 6 分裂を防止する化学的安定剤を含有する第1～5項のいずれかの如き組成物。

特許請求の範囲

1 オキシメチレン重合体とその組成物に燃焼防止性質を付与するのに十分な量のリン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択されるリン酸アンモニウムと共存することからなる熱的に安定なオキシメチレン重合体組成物。

引用文献

- 特 公 昭33-6785
ポリウレタン 136P 昭38年5月10日
書店発行松平信孝外1名編
プラスチック・エージ 88P 昭和36年1
0月発行